

BEST AVAILABLE COPY

ALKOXYIMINOACETIC AMIDE COMPOUND AND USE THEREOF AS AGRICULTURAL ANTIMICROBIAL AGENT

Patent number: JP4182461
Publication date: 1992-06-30
Inventor: HAYASE YOSHIO; TAKENAKA HIDEYUKI; MASUKO MICHIO
Applicant: SHIONOGI & CO
Classification:
- International: A01N37/50; A01N43/16; A01N43/40; A01N43/76; A01N43/78; A01N47/02; C07C251/48; C07C255/13; C07C323/20; C07D213/64; C07D263/58; C07D277/68; C07D311/16; A01N37/44; A01N43/02; A01N43/34; A01N43/72; A01N47/02; C07C251/00; C07C255/00; C07C323/00; C07D213/00; C07D263/00; C07D277/00; C07D311/00; (IPC1-7): A01N37/50; A01N43/16; A01N43/40; A01N43/76; A01N43/78; A01N47/02; C07C251/48; C07C255/13; C07C323/20; C07D213/64; C07D263/58; C07D277/68; C07D311/16
- european:
Application number: JP19900312519 19901116
Priority number(s): JP19900312519 19901116

[Report a data error here](#)

Abstract of JP4182461

NEW MATERIAL: A compound of formula I ($R_{<1>}$, $R_{<2>}$ are H, alkyl; $R_{<3>}$ is alkyl; A is ≤ 10 member monocyclic or bicyclic aromatic carbon ring or heterocyclic ring group which may have one or more substituents selected from alkyl, alkenyl, alkynyl, alkyloxy, alkenyloxy, alkynyloxy, haloalkyl, cyanoalkyl, haloalkyloxy, haloalkylthio, cyanoalkyl, haloalkyloxy, haloalkylthio, cyanoalkyloxy, oxo, halogen, phenyl and divalent alkylene; B is a binding bond, CH₂). EXAMPLE: N-Methyl-1-[2-(3-allyloxyphenoxy)phenyl]-2-methoxyiminoacetamide. USE: An agricultural antimicrobial agent. PREPARATION: For example, a carboxylic acid of formula II is reacted with an amine of formula $HNR_{<1>}R_{<2>}$, and the prepared carboxylic amide of formula III is reacted with a compound of formula H-X (X is reactive group) to provide the compound of formula I.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平4-182461

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月30日

C 07 C 251/48

A 01 N 37/50

43/16

C

8318-4H

8930-4H

8930-4H※

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全13頁)

⑭ 発明の名称 アルコキシイミノ酢酸アミド化合物およびその農業用殺菌剤としての用途

⑯ 特 願 平2-312519

⑰ 出 願 平2(1990)11月16日

⑱ 発 明 者 早 瀬 善 男 三重県亀山市みずほ台14番177
 ⑱ 発 明 者 竹 中 秀 行 滋賀県甲賀郡甲賀町大字油日2496
 ⑱ 発 明 者 益 子 道 生 滋賀県甲賀郡水口町大字水口614-18
 ⑰ 出 願 人 塩野義製薬株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番8号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外1名
 最終頁に続く

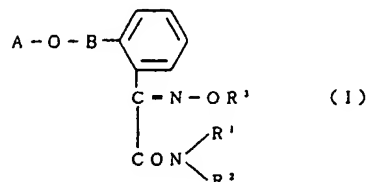
明 細 書

1. 発明の名称

アルコキシイミノ酢酸アミド化合物およびその
農業用殺菌剤としての用途

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



[式中、R¹およびR²はそれぞれ水素または低級アルキル；R³は低級アルキル；Aは低級アルキル、低級アルケニル、低級アルキニル、低級アルキルオキシ、低級アルケニルオキシ、低級アルキニルオキシ、ハロ低級アルキル、シアノ低級アルキル、ハロ低級アルキルオキシ、ハロ低級アルキルチオ、シアノ低級アルキルオキシ、オキソ、ハロゲンおよびフェニルならびに2価低級アルキレンから選ばれた置換基の少なくとも1個を有する

こともある、環構成原子が10個を超えない単環性または双環性芳香族炭素環またはヘテロ環基；Bは結合手または-CH₂-を表す。]

を有する化合物。

(2) 請求項1記載の化合物を有効成分として含有する農業用殺菌剤。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、新規なアルコキシイミノ酢酸アミド化合物およびその農業用殺菌剤としての用途に関する。

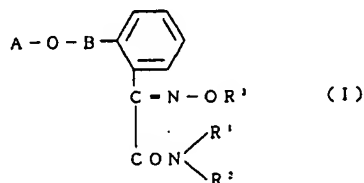
[従来技術]

ある種のアルコキシイミノ酢酸アミド化合物は公知であり、そのうちいくつかについては、殺菌剤や除草剤としての用途が知られている（例えば特開昭63-30463号、特開昭63-23852号、特開昭56-29560号、特開昭55-35006号、特開昭56-55368号など）。しかしながら、化学構造と生物活性の関係は未だ充分に解明されておらず、新規化合物の生物活性を予知することは困難である。本発明者は

は、新規物質である、ある種のアルコキシイミノ酢酸アミド化合物が、植物性病原菌に広い抗菌スペクトルを有し、抗菌活性も強いことを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

〔発明の構成〕

本発明は、一般式



〔式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ水素または低級アルキル； R^3 は低級アルキル；Aは低級アルキル、低級アルケニル、低級アルキニル、低級アルキルオキシ、低級アルケニルオキシ、低級アルキニルオキシ、ハロ低級アルキル、シアノ低級アルキル、ハロ低級アルキルオキシ、ハロ低級アルキルチオ、シアノ低級アルキルオキシ、オキソ、ハロゲンおよびフェニルならびに2個低級アルキレンから選ばれた置換基の少なくとも1個を有する

イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシなどが含まれる。「ハロゲン」には、ふっ素、塩素、臭素、沃素が含まれる。「ハロ低級アルキル」は、少なくとも1個、好ましくは3個以下のハロゲンで置換された低級アルキルであって、その具体例としてはクロロメチル、フルオロメチル、トリフルオロメチル、ジクロロエチルなどが挙げられる。同様に、「ハロ低級アルキルオキシ」および「ハロ低級アルキルチオ」はいずれも少なくとも1個、好ましくは3個以下のハロゲンで置換された低級アルキルオキシまたは低級アルキルチオを表す。

Aで表される、環構成原子が10個を超えない単環性または双環性芳香族炭素環またはヘテロ環基の具体例としては、フェニル、ナフチル、ビリジル、ベンゾチアゾリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾピラニルなどが挙げられ、これらは適宜の数、好ましくは3個以下の置換基を有していてもよい。置換基が2個低級アルキレンである場合には、該2個低級アルキレンは前記炭素環またはヘテロ環基の2カ所に結合し、飽和縮合環を形成する。

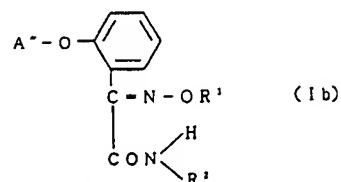
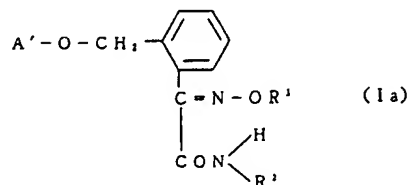
こともある、環構成原子が10個を超えない単環性または双環性芳香族炭素環またはヘテロ環基；Bは結合手または $-\text{CH}_2-$ を表す。]

を有する化合物および該化合物を有効成分として含む農業用殺菌剤を提供するものである。

上記一般式の記号の定義において、「低級」の語は別に定めのない限り、一般に炭素数8個以下、好ましくは6個以下、より好ましくは4個以下の基を表すために用いる。例えば、「低級アルキル」は、好ましくは炭素数6個以下、特に4個以下のアルキルをいい、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第3級ブチル等がある。「低級アルケニル」としては、一般に炭素数2ないし8個、好ましくは、3〜6個のアルケニル基をいい、例えばアリル、プロベニル、イソプロベニル、ブテニル、イソブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘキサジエニル等が含まれる。「低級アルコキシ」としては、好ましくは炭素数6個以下、特に4個以下のアルコキシをいい、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、

本発明の主たる目的は、農業用殺菌剤として有用な一般式(I)を有する新規アルコキシイミノ酢酸アミド化合物を提供することである。

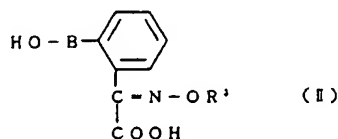
一般式(I)のアルコキシイミノ酢酸アミド化合物には、特に次式で表される化合物が含まれる：



〔式中、 A' は低級アルキル、低級アルキルオキシ、低級アルキニルオキシ、ハロ低級アルキル、ハロ低級アルキルチオ、オキソ、ハロゲンおよびフェニルならびに2個低級アルキレンから選ばれ

た置換基の少なくとも1個を有することもあるフェニル、ナフチル、ピリジル、ベンゾチアゾリル、ベンゾオキサゾリルまたはベンゾピラニル、A'は低級アルケニルオキシおよびシアノ低級アルキルオキシから選ばれた置換基の少なくとも1個を有することもあるナフチルであり、R¹とR²は前記と同意義である。]

アルコキシイミノ酢酸アミド化合物(I)は種々の方法により製造することができ、その典型的な方法は、対応する式：



[式中、R¹とBは上記と同意義である。]

を有するカルボン酸から出発し、そのカルボキシル基のアミド化とそのベンゼン環に直接または間接したヒドロキシル基のエーテル化を任意の順序で実施するものである。これを反応式で表せば、次のとおりである：

キシ、トルエンスルホンルオキシ)であり、Aは前記と同意義である。]

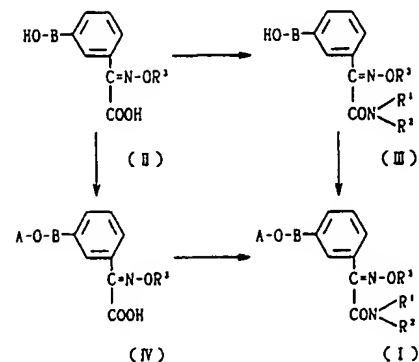
で示されるエーテル化剤を反応させて目的とするアルコキシイミノ酢酸イミド化合物(I)を得るものであり、第2の方法はカルボン酸(II)にエーテル化剤(b)を反応させ、得られたエーテル(IV)にアミン(a)を反応させて目的とするアルコキシイミノ酢酸イミド化合物(I)を得るものである。

出発物質であるカルボン酸(II)は、そのままの形で使用してもよく、或はそのカルボキシル基についての反応性誘導体の形で使用してもよい。反応性誘導体の例としては、エステル、酸無水物、酸ハライドなどが挙げられる。

アミド化およびエーテル化はそれぞれそれぞれ自体公知であり、当業者にとって周知の手段で行うことができる。一般にこれらの反応は溶液中で、好ましくは反応の進行を容易にしたりは促進する条件下に、室温ないしは反応混合物の運流温度、例えば10~200℃で行う。

反応を容易にしたりは促進する条件は、反応物

反応式A



第1の方法は、カルボン酸(II)またはそのカルボキシル基における反応性誘導体に式：



[式中、R¹およびR²は前記と同意義である。]

で示されるアミンを反応させ、得られたカルボン酸アミド(III)に式：



[式中、Xは反応性基、特にハロゲン原子(例えば塩素、臭素)またはスルホンルオキシ基(例えばメタンスルホンルオキシ、エタンスルホンルオ

質の種類または反応生成物から除去すべき副生物の種類を考慮に入れて、適宜に決定することができる。例えば第1の方法におけるアミド化は、カルボン酸あるいはエステル(例えばメチルエステル、エチルエステル、シアノメチルエステル、p-ニトロフェニルエステル)、酸無水物(例えばトリクロロ酢酸との混合酸無水物)、酸ハライド(例えば酸クロリド、酸ブロミド)のようなカルボキシル基における反応性誘導体とアミン(a)の間で行い、この場合水、アルコール、酸などが副生する。これらの副生物を除くため、縮合剤(例えば1,3-ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)、N-シクロヘキシル-N'-モルホリノエチルカルボジイミド、1,3-ジイソプロピルカルボジイミド、クロロ燐酸メチル、クロロ燐酸エチル)、脱水剤(例えば塩化チオニル、塩化スルフリル、オキシ塩化りん、三臭化りん、五塩化りん、ポリりん酸)、酸除去剤(例えばピリジン、トリエチルアミン、ナトリウムメトキシド、水酸化ナトリウム、燐酸ナトリウム)などを使用する

ことができる。さらに、アミド(Ⅲ)のエーテル化剤(b)によるエーテル化は、副生する酸を除去するため、上記した酸除去剤の存在下で実施するのが普通である。また、第2の方法におけるエーテル化とアミド化も上記と同様の条件下に条件下に実施すればよい。

アミノ化やエーテル化の反応は、ジオキサン、メチレンクロリド、クロロホルム、エーテル、テトラヒドロフラン(THF)、アセトン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ピリジン、アセトニトリル、ベンゼン、トルエン、キシレン等から適当に選択される不活性溶媒中でおこなう。

なお、アルコキシイミノ酢酸アミド化合物(I)には、異性体としてEおよびZ体が存在するが、適宜の分離精製手段を適用することによって単離することができる。従って本発明目的化合物には、E体、Z体およびE体とZ体の混合物が含まれる。

本発明のアルコキシイミノ酢酸アミド化合物(I)は、種々の栽培植物、例えばイネ、コムギ、オオ

ムギ、ライムギ、トウモロコシ、キビ、アワ、ソバ、大豆、小豆、落花生、キュウリ、ナス、トマト、カボチャ、インゲン、ミカン、ブドウ、リンゴ、ナシ、桃などに対する病原菌、特にイネいもち病菌(*Pyricularia oryzae*)、イネ紋枯病菌(*Rhizoctonia solani*)、麦うどんこ病菌(*Erysiphe graminis*)、キュウリうどんこ病菌(*Sphaerotheca fuliginea*)、タバコうどんこ病菌(*Erysiphe cichoracearum*)、バレイシヨ疫病菌(*Phytophthora infestans*)、キュウリべと病菌(*Pseudoperonospora cubensis*)、大豆べと病菌(*Peronospora manshurica*)、ブドウべと病菌(*Plasmopara viticola*)、野菜、ブドウ等の灰色かび病菌(*Botrytis cinerea*)、キュウリ苗立枯病菌(*Pythium aphanidermatum*)、そば、大豆、なたね等の菌核病菌(*Sclerotinia sclerotiorum*)、大豆、小豆、ばれいしょ、落花生等の白絹病菌(*Corticium rolfsii*)等に対して強力な抗菌活性を示す。それ故、本発明のアルコキシイミノ酢酸アミド化合物(I)は農業用殺菌剤として有用である。

本発明のアルコキシイミノ酢酸アミド化合物(I)は植物に対し、噴霧、散布、澆布等の方法で適用する。また、植物の種子、植物の周囲の土壌、種子を播種する土壌、水田、水耕栽培の水等に対して適用されてもよい。適用は植物が病原菌に感染する前または感染後に行うことができる。

アルコキシイミノ酢酸アミド化合物(I)は通常の製剤の形態、例えば液剤、水和剤、乳化剤、懸濁剤、液状濃縮剤、錠剤、顆粒剤、エアロゾル、粉末剤、ペースト剤、燻煙剤などのような農業用殺菌剤に適する薬剤として使用することができる。このような形態は、少なくとも1種のアルコキシイミノ酢酸アミド化合物(I)と適当な固体または液体の担体類および所望により有効物質の分散性や他の性質の改善のための適当な補助剤(例えば界面活性剤、展着剤、分散剤、安定剤)と共に混合する通常の方法によって得ることができる。

固体の担体または希釈剤の例としては、植物性物質(例えば穀物粉、タバコ茎粉、大豆粉、クルミ殻粉、野菜粉、カンナ屑、ぬか、樹皮粉、繊維

素粉、野菜抽出液渣)、繊維状物質(例えば紙、ダンボール紙、ぼろ布)、人工の可塑性粉末、粘土(例えばカオリン、ベントナイト、白土)、タルクおよび無機物質(例えば珪ろう石、絹鱗母、蛭石、硫酸粉、活性炭)、化学肥料(例えば、硫酸、りん酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、尿素、塩化アンモニウム)などがある。

液体担体および希釈剤としては、水、アルコール類(例えばメタノール、エタノール)、ケトン類(例えばアセトン、メチルエチルケトン)、エーテル類(例えばジエチルエーテル、ジオキサン、セロソルブ、テトラヒドロフラン)、芳香族炭化水素(例えばベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレン)、脂肪族炭化水素(例えばガソリン、ケロシン、灯油)、エステル類、ニトリル類、酸アミド(例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド)、ハロゲン化炭化水素(例えばジクロロエタン、四塩化炭素)などがある。

界面活性剤の例としては、アルキル硫酸エステル、スルホン酸アルキル、スルホン酸アルキルア

リール、ポリエチレングリコールエーテル、多価アルコールエステル類などがある。展着剤または分散剤の例には、カゼイン、ゼラチン、デンプン粉、カルボキシメチルセルローズ、アラビアゴム、アルギン酸、リグニン、ベントナイト、糖蜜、ポリビニルアルコール、バイン油、寒天などがある。安定剤としてはPAP（イソプロピルリン酸塩混合物）、りん酸トリクレジル（TCP）、トルー油、エポキシ油、界面活性剤類、脂肪酸類およびそのエステル類などが例示される。

上記の成分に加えて、本発明の製剤は他の殺菌剤、殺虫剤、除草剤、肥料などと混合して使用することができる。

これらの製剤は少なくとも1種のアルコキシミノ酢酸アミド化合物(I)を通常1~95重量%、好ましくは2.0~80重量%の割合で含有する。これらの製剤は単独で、または希釈して使用することができ、アルコキシミノ酢酸アミド化合物(I)を通常約1.0g~5kg/ヘクタール、好ましくは約2~100g/ヘクタールの割合で、通常約1~50、

000ppm、好ましくは約100~5,000ppmの濃度で適用する。

[実施例]

次にアルコキシミノ酢酸アミド化合物(I)の具体的な製造法を実施例により説明する。

実施例1（第1の方法）

(A) N-メチル-2-(2-ヒドロキシメチルフェニル)-2-メトキシミノアセタミドの製造:-

メチル 2-[2-(2-ヒドロキシメチルフェニル)-2-メトキシミノアセテート (1.5g) にメチルアミンのメタノール溶液 (5.5ml) を加え、室温で15時間攪拌した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィに付して精製し、標記化合物 1.05gを得た。

(B) N-メチル-2-[2-(3-クロロ-5-トリフルオルメチルビリジン-2-イルオキシメチル)フェニル]-2-メトキシミノアセタミド (化合物番号44) の製造:-

N-メチル-2-[2-(2-ヒドロキシメチルフェ

ニル)-2-メトキシミノアセタミド (200mg) を、60%水素化ナトリウム (43mg) のテトラヒドロフラン懸濁液 (3ml) に加え、室温で2時間攪拌した。さらに2,3-ジクロロ-5-トリフルオロメチルビリジン (234mg) を加え、1時間攪拌した。稀塩酸で中和後、酢酸エチルにより抽出した。抽出液を乾燥させ、溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィに付して精製し、標記化合物 330mgを得た。

実施例2（第1の方法）

(A) N-メチル-2-[2-(3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]-2-メトキシミノアセタミドの製造:-

メチル 2-[2-(3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]-2-メトキシミノアセテート (3.3g) にメチルアミンのメタノール溶液 (20ml) を加え、室温で15時間攪拌した。溶媒を留去し、残渣をジエチルエーテルより再結晶し、標記化合物 2.4gを得た。

(B) N-メチル-2-[2-(3-アリルオキ

シフェノキシ)フェニル]-2-メトキシミノアセタミド (化合物番号58) の製造:-

N-メチル-2-[2-(3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]-2-メトキシミノアセタミド (200mg) を炭酸カリウム (138mg) のジメチルホルムアミド懸濁液 (2ml) に加え、さらに臭化アリル (120mg) を加え、4時間室温で攪拌した。反応混合物を稀塩酸で中和し、酢酸エチルで抽出した。抽出液を乾燥し、溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィに付して精製し、標記化合物 216mgを得た。

実施例3（第2の方法）

(A) メチル 2-[2-(2,3-ジメチルフェノキシメチル)フェニル]-2-メトキシミノアセテートの製造:-

メチル 2-(2-ブロモメチルフェニル)-2-メトキシミノアセテート (400mg)、2,3-キシレノール (342mg) および炭酸カリウム (580mg) をジメチルホルムアミド (2ml) に懸濁させ、室温にて12時間攪拌し、メチル 2-[2-

(2,3-ジメチルフェノキシメチル)フェニル]-
2-メトキシイミノアセテートを生成せしめた。

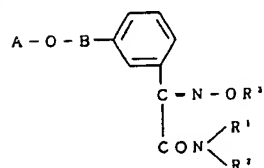
(B) N-メチル-2-[2-(2,3-ジメチル
フェノキシメチル)フェニル]-2-メトキシイ
ミノアセタミド(化合物番号14)の製造:-

メチル 2-[2-(2,3-ジメチルフェノキ
シメチル)フェニル]-2-メトキシイミノアセテ
ートを含む上記反応混合物にメチルアミンのメタ
ノール溶液(540mg)を加え、1時間攪拌した。









反応混合物を稀塩酸で中和し、酢酸エチルにより
抽出した。抽出液を乾燥し、溶媒を留去し、残渣
をシリカゲルカラムクロマトグラフィに付して精
製し、油状物として標記化合物 366mgを得た。こ
れをジエチルエーテルから結晶化させた。








以下、上記実施例に準じて製造したアルコキシ
イミノ酢酸アミド化合物(I)の具体例を第1表に
示す。なお、化合物番号1~13、15~43お
よび51~57は実施例3に準じて、化合物番号
45~50は実施例1に準じて、化合物番号59
は実施例2に準じて製造した。








第1表










| 番号 | 化 合 物 | | | | | 物 性 | |
|----|-------|-----------------|----|-----|------|--------|--|
| | A | B | R' | R'' | R''' | 融点(°C) | ¹ H-NMR (in CDCl ₃) |
| 1 | | CH ₂ | H | Me | Me | | 2.79(3H,d,J=5.1), 3.85(3H,s), 4.98(2H,s), 6.52(1H,brs), 6.91(1H,brd,J=8.1), 6.89-7.59(12H,m) |
| 2 | | CH ₂ | H | Me | Me | | 2.87(3H,d,J=4.9), 3.91(3H,s), 5.01(2H,s), 6.71(1H,brs), 6.88(1H,dd,J=8.2,2.6), 7.13-7.57(8H,m) |
| 3 | | CH ₂ | H | Me | Me | 132 | |
| 4 | | CH ₂ | H | Me | Me | | 1.35(6H,d,J=6.1), 2.88(3H,d,J=5.1), 3.93(3H,s), 4.51(1H,sept,J=6.1), 6.42-6.95(5H,m), 7.22(1H,dd,J=7.4,1.6), 7.33-7.43(2H,m), 7.57(1H,d,J=7.1) |
| 5 | | CH ₂ | H | Me | Me | | 1.29(3H,d,J=6.1), 1.30(3H,d,J=6.1), 2.89(3H,d,J=4.9), 3.93(3H,s), 4.40(1H,sept,J=6.1), 4.89(2H,s), 6.70(1H,brs), 6.80(4H,s), 7.20(1H,m), 7.34-7.50(2H,m), 7.53(1H,m) |

| 番号 | 化 合 物 | | | | | 物 性 | |
|----|--|-----------------|----------------|----------------|----------------|------------|--|
| | A | B | R ¹ | R ² | R ³ | 融点(℃) | ¹ H-NMR (in CDCl ₃) |
| 6 |  | CH ₂ | H | Me | Me | | 2.51(1H, t, J=2.2), 2.86(3H, d, J=5.1), 3.92(3H, s), 4.74(2H, d, J=2.2), 5.02(2H, s), 6.80(1H, brs), 6.82-6.92(3H, m), 7.07(1H, m), 7.22(1H, m), 7.33-7.42(2H, m), 7.54(1H, brd, J=7.1) |
| 7 |  | CH ₂ | H | Me | Me | | 2.51(1H, t, J=2.4), 2.88(3H, d, J=4.4), 3.93(3H, s), 4.65(2H, d, J=2.4), 4.92(2H, s), 6.43-6.59(3H, m), 6.73(1H, brs), 7.17-7.22(2H, m), 7.34-7.44(2H, m), 7.52(1H, m) |
| 8 |  | CH ₂ | H | Me | Me | | 2.50(1H, t, J=2.4), 2.89(3H, d, J=4.9), 3.93(3H, s), 4.62(2H, d, J=2.4), 4.90(2H, s), 6.71(1H, brs), 6.82(2H, d, J=9.2), 6.89(2H, d, J=9.2), 7.20(1H, m), 7.34-7.48(2H, m), 7.50(1H, brd, J=8.8) |
| 9 |  | CH ₂ | Me | Me | Me | 105 | |
| 10 |  | CH ₂ | H | Me | Me | 103 | |
| 11 |  | CH ₂ | Me | Me | Me | 104 105 | |
| 12 |  | CH ₂ | H | Me | Me | 112 113 | |
| 13 |  | CH ₂ | H | Me | Me | 89 90 | |


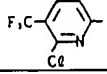


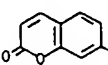



| 番号 | 化 合 物 | | | | | 物 性 | |
|----|---|-----------------|----------------|----------------|----------------|------------|--|
| | A | B | R ¹ | R ² | R ³ | 融点(℃) | ¹ H-NMR (in CDCl ₃) |
| 14 |  | CH ₂ | H | Me | Me | 144 | |
| 15 |  | CH ₂ | H | Me | Me | 85 86 | |
| 16 |  | CH ₂ | H | Me | Me | 134 135 | |
| 17 |  | CH ₂ | H | Me | Me | 99 | |
| 18 |  | CH ₂ | H | Me | Me | 115 116 | |
| 19 |  | CH ₂ | H | Me | Me | 107 109 | |
| 20 |  | CH ₂ | H | Me | Me | 122 123 | |

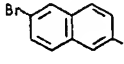
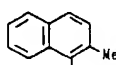
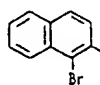


| 番号 | 化 合 物 | | | | | 物 性 | |
|----|---|-----------------|----------------|----------------|----------------|------------|--|
| | A | B | R ¹ | R ² | R ³ | 融点(°C) | ¹ H-NMR (in CDCl ₃) |
| 21 |  | CH ₃ | H | Me | Me | 147 148 | |
| 22 |  | CH ₃ | H | Me | Me | 83 | |
| 23 |  | CH ₃ | H | Me | Me | 89 92 | |
| 24 |  | CH ₃ | H | Me | Me | 107 109 | |
| 25 |  | CH ₃ | H | Me | Me | 102 103 | |
| 26 |  | CH ₃ | H | Me | Me | 134 135 | |
| 27 |  | CH ₃ | H | Me | Me | 153 154 | |

| 番号 | 化 合 物 | | | | | 物 性 | |
|----|---|-----------------|----------------|----------------|----------------|------------|--|
| | A | B | R ¹ | R ² | R ³ | 融点(°C) | ¹ H-NMR (in CDCl ₃) |
| 28 |  | CH ₃ | H | Me | Me | 135 136 | |
| 29 |  | CH ₃ | H | Me | Me | 69 70 | |
| 30 |  | CH ₃ | H | Me | Me | 72 73 | |
| 31 |  | CH ₃ | H | Me | Me | | 1.19(3H, t, J=7.6), 2.68(2H, q, J=7.6), 2.88(3H, d, J=5.1), 3.92(3H, s), 4.91(2H, s), 6.65(1H, dd, J=8.7, 2.9), 6.72(1H, brs), 6.77(1H, d, J=2.9), 7.16-7.22(2H, m), 7.36-7.42(2H, m), 7.48(1H, m) |
| 32 |  | CH ₃ | H | Me | Me | | 2.90(3H, d, J=5.1), 3.74(3H, s), 3.94(3H, s), 4.90(2H, s), 6.40(1H, d, J=2.2), 6.50(1H, d, J=2.2), 6.77(1H, brs), 7.20(1H, m), 7.35-7.47(2H, m), 7.50(1H, m) |
| 33 |  | CH ₃ | H | Me | Me | 109 | |
| 34 |  | CH ₃ | H | Me | Me | 117 118 | |

| 番号 | 化 合 物 | | | | | 物 性 | |
|----|-------|-----------------|----------------|----------------|----------------|------------|--|
| | A | B | R ¹ | R ² | R ³ | 融点(°C) | ¹ H-NMR (in CDCl ₃) |
| 35 | | CH ₃ | H | Me | Me | 106 107 | |
| 36 | | CH ₃ | H | Me | Me | 143 | |
| 37 | | CH ₃ | H | Me | Me | 125 126 | |
| 38 | | CH ₃ | H | Me | Me | 126 | |
| 39 | | CH ₃ | H | Me | Me | 122 124 | |
| 40 | | CH ₃ | H | Me | Me | 136 137 | |

| 番号 | 化 合 物 | | | | | 物 性 | |
|----|-------|-----------------|----------------|----------------|----------------|------------|--|
| | A | B | R ¹ | R ² | R ³ | 融点(°C) | ¹ H-NMR (in CDCl ₃) |
| 41 | | CH ₃ | H | Me | Me | 135 | |
| 42 | | CH ₃ | H | Me | Me | 99 100 | |
| 43 | | CH ₃ | H | Me | Me | 80 81 | |
| 44 | | CH ₃ | H | Me | Me | 104 | |
| 45 | | CH ₃ | H | Me | Me | 136 137 | |
| 46 | | CH ₃ | H | Me | Me | | 2.90(3H, d, J=5.1), 3.93(3H, s), 5.24(2H, s), 6.62(1H, d, J=7.8), 6.70(1H, brs), 6.89(1H, d, J=7.5), 7.23(1H, m), 7.38-7.42(2H, m), 7.47-7.56(2H, m) |

| 番号 | 化 合 物 | | | | | 物 性 | |
|----|---|-----------------|----------------|----------------|----------------|------------|---|
| | A | B | R ¹ | R ² | R ³ | 融点(°C) | ¹ H-NMR (in CDCl ₃) |
| 47 |  | CH ₃ | H | Me | Me | 111 112 | |
| 48 |  | CH ₃ | H | Me | Me | 138 | |
| 49 |  | CH ₃ | H | Me | Me | 90 92 | |
| 50 |  | CH ₃ | H | Me | Me | 113 | |
| 51 |  | CH ₃ | H | Me | Me | 119 120 | |
| 52 |  | CH ₃ | H | Me | Me | 138 139 | |
| 53 |  | CH ₃ | H | Me | Me | 142 | |
| 54 |  | CH ₃ | H | Me | Me | | 2.73(3H,d,J=4.9), 3.88(3H,s), 5.11(2H,s), 6.62(1H,brs), 6.72(1H,d,J=8.3), 7.42(1H,m), 7.47-7.60(6H,m), 8.17(1H,d,J=8.3), 8.26(1H,d,J=8.1) |

| 番号 | 化 合 物 | | | | | 物 性 | |
|----|---|-----------------|----------------|----------------|----------------|------------|---|
| | A | B | R ¹ | R ² | R ³ | 融点(°C) | ¹ H-NMR (in CDCl ₃) |
| 55 |  | CH ₃ | H | Me | Me | 118 120 | |
| 56 |  | CH ₃ | H | Me | Me | | 2.40(3H,s), 2.84(3H,d,J=4.9), 3.89(3H,s), 4.87(2H,s), 6.70(1H,brs), 7.23(1H,d,J=7.6), 7.29(1H,d,J=8.6), 7.40-7.52(5H,m), 7.55(1H,d,J=8.6), 7.78-7.82(1H,m), 7.85(1H,m), 8.03(1H,m) |
| 57 |  | CH ₃ | H | Me | Me | 132 134 | |
| 58 |  | - | H | Me | Me | | 2.85(3H,d,J=5.1), 3.90(3H,s), 4.57(2H,d,J=5.1), 5.26(1H,dd,J=10.5,1.1), 5.39(1H,dd,J=17.3,1.1), 6.04(1H,ddt,J=17.3,10.5,5.1), 6.58-6.66(4H,m), 6.92(1H,d,J=8.3), 7.11-7.20(2H,m), 7.25-7.35(2H,m) |
| 59 |  | - | H | Me | Me | | 2.86(3H,d,J=4.9), 3.91(3H,s), 4.72(2H,s), 6.62(1H,t,J=2.3), 6.67(1H,brs), 6.71(1H,td,J=7.6,2.3), 6.97(1H,d,J=8.3), 7.17-7.40(5H,m) |

〔製剤例〕

以下は本発明の化合物から製剤し得る農薬用殺菌剤の製剤例を示す。

製剤例 1

化合物番号 3 (2重量部) とタルク (98重量部) の混合物を粉碎し、粉剤に製剤する。

製剤例 2

化合物番号 3 (40重量部)、リグニンスルホン酸ナトリウム (10重量部) および水 (50重量部) を混合し、懸濁剤とする。

製剤例 3

化合物番号 3 (10重量部)、ツイン 20 (商標) (1重量部) およびイソプロパノール (89重量部) を混合して液剤とする。

製剤例 4

化合物番号 4 (50重量部)、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (6重量部)、リグニンスルホン酸ナトリウム (4重量部) およびクレア (40重量部) を混合粉碎し、水和剤とする。

製剤例 5

防除価は下式により求めた。

防除価(%) =

$$\frac{\text{無処理区の発病程度} \cdot \text{処理区の発病程度} \cdot \text{病斑数等}}{\text{無処理区の発病程度} \cdot \text{病斑数等}} \times 100$$

試験例 1 (イネいもち病防除効果試験)

播種 2 週間後のイネ(品種、愛知旭)苗を直径 9 cm のプラスチックカップに移植しさらに 2 週間育苗後、試験化合物の溶液または懸濁液を茎葉部に散布処理した。病原菌の接種は、オートミール培地で培養したイネいもち病菌 (*Pyricularia oryzae*) の分生孢子懸濁液を噴霧することによって行ない、接種後は温室 (28℃, 100% R.H.) に 24 時間保ち、さらに温室で 5 日間育苗した。接種 6 日後接種葉に現われた病斑数を測定し、防除価を求めた。

試験例 2 (イネ紋枯病防除効果試験)

播種 2 週間後のイネ(品種、愛知旭)苗を直径 9 cm のプラスチックカップに移植し、さらに 2 週間

化合物番号 3 (5重量部)、ペントナイトおよびタルクの等量混合物 (90重量部) およびアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (5重量部) を混合粉碎し、粒剤に成型する。

製剤例 6

化合物番号 1 (25重量部)、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル (8重量部)、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (2重量部) およびキシレン (65重量部) を混合溶解し、乳剤とする。

〔試験例〕

次に本発明の農薬用殺菌剤の効果を試験例 (茎葉散布による各種植物病害防除試験(ポット試験)) により説明する。

試験方法

被検液を検定植物に噴霧処理し、24 時間後病原菌を接種した。また、被検液は試験化合物を少量の N,N-ジメチルホルムアミドに溶解し、展着剤を含む蒸留水で所定濃度に希釈することによって調製した。

育苗後、試験化合物の溶液または懸濁液を茎葉部に散布処理した。病原菌の接種は、予め初穀培地で培養したイネ紋枯病菌 (*Rhizoctonia solani*) の菌糸を初穀培地とともにイネ苗の地際部に置くことによって行ない、接種後は温室 (28℃, 100% R.H.) でさらに 5 日間育苗した。調査はイネ葉鞘部に伸長した菌糸高を測定することにより行ない、防除価を求めた。

試験例 3 (キュウリうどんこ病防除効果試験)

直径 9 cm のプラスチックカップに播種し、2 ~ 3 週間育苗後のキュウリ(品種、筑波白いぼ)苗の第 1 本葉裏面に試験化合物の溶液または懸濁液を散布処理した。病原菌の接種は、キュウリ葉上で培養したキュウリうどんこ病菌 (*Sphaerotheca fuliginea*) の分生孢子懸濁液を噴霧することによって行なった。接種後は 20℃ の温室に 10 日間保った後、接種葉に現われた病斑の占有面積程度を調査し、防除価を求めた。

試験例 4 (キュウリ灰色かび病防除効果試験)

直径 9 cm のプラスチックカップに播種し、2 ~

3週間育苗後のキュウリ(品種、筑波白いぼ)苗の第1本葉表面に化合物溶液または懸濁液を散布処理した。病原菌の接種は、しょ糖加用馬鈴薯煎汁寒天培地で培養した灰色かび病菌(*Botrytis cinerea*)の菌糸ディスク(φ4mm)をキュウリ葉表面に置くことにより行なった。接種後は20℃の温室に2日間保った後病斑直径を測定し、防除価を求めた。

試験例5(キュウリべと病防除効果試験)

直径9cmのプラスチックカップに播種し2~3週間育苗後のキュウリ(品種、筑波白いぼ)苗の第1本葉表面に試験化合物の溶液または懸濁液を散布処理した。病原菌の接種は、キュウリ葉上で培養したキュウリべと病菌(*Pseudoperonospora cubensis*)の遊走子懸濁液をキュウリ葉裏面(薬剤非処理面)に滴下することによって行なった。接種後は20℃の温室に10日間保った後、接種部周辺の病斑進展程度を調査し、防除価を求めた。

以上、試験例1~5の結果を第2表に示す。

第2表

| 化合物 番 号 | 500PPMの茎葉散布による防除価 | | | | |
|------------|-------------------|-----------|---------------|---------------|-------------|
| | イネ いもち病 | イネ 紋枯病 | キュウリ うどんこ病 | キュウリ 灰色かび病 | キュウリ べと病 |
| 2 | 90 | 90 | 100 | 70 | 100 |
| 9 | 50 | 30 | 90 | 50 | 100 |
| 10 | 97 | 70 | 100 | 70 | 100 |
| 11 | 97 | 50 | 100 | 50 | 100 |
| 12 | 97 | 90 | 100 | 50 | 100 |
| 13 | 97 | 30 | 100 | 70 | 100 |
| 14 | 97 | 50 | 90 | 50 | 100 |
| 15 | 97 | 90 | 100 | 70 | 0 |
| 16 | 97 | 100 | 100 | 70 | 100 |
| 17 | 70 | 0 | 70 | 50 | 100 |
| 18 | 97 | 50 | 100 | 70 | 50 |
| 19 | 97 | 70 | 100 | 70 | 30 |
| 20 | 97 | 30 | 100 | 50 | 30 |
| 21 | 30 | 30 | 100 | 70 | 0 |
| 22 | 97 | 90 | 100 | 70 | 100 |
| 23 | 97 | 50 | 90 | 50 | 100 |
| 24 | 90 | 0 | 100 | 70 | 0 |
| 25 | 97 | 50 | 100 | 70 | 100 |
| 26 | 90 | 0 | 100 | 70 | 0 |
| 27 | 90 | 70 | 100 | 70 | 100 |
| 28 | 70 | 0 | 30 | 50 | 0 |
| 29 | 97 | 70 | 100 | 100 | 97 |
| 30 | 97 | 30 | 100 | 97 | 90 |

| 化合物 番 号 | 500PPMの茎葉散布による防除価 | | | | |
|------------|-------------------|-----------|---------------|---------------|-------------|
| | イネ いもち病 | イネ 紋枯病 | キュウリ うどんこ病 | キュウリ 灰色かび病 | キュウリ べと病 |
| 33 | 97 | 90 | 100 | 70 | 100 |
| 34 | 70 | 0 | 50 | 30 | 100 |
| 35 | 70 | 0 | 100 | 70 | 0 |
| 36 | 90 | 90 | 100 | 70 | 100 |
| 37 | 70 | 0 | 100 | 70 | 0 |
| 38 | 30 | 30 | 100 | 70 | 0 |
| 39 | 50 | 0 | 100 | 70 | 0 |
| 40 | 97 | 30 | 100 | 90 | 30 |
| 41 | 50 | 30 | 100 | 70 | 0 |
| 42 | 97 | 50 | 100 | 50 | 100 |
| 43 | 97 | 50 | 100 | 70 | |
| 44 | 97 | 90 | 100 | 70 | |
| 45 | 97 | 90 | 100 | 50 | 70 |
| 46 | 97 | 90 | 100 | 70 | 100 |
| 47 | 97 | 100 | 100 | 90 | 100 |
| 48 | 97 | 90 | 100 | 90 | 100 |
| 49 | 97 | 50 | 100 | 97 | 0 |
| 50 | 70 | 30 | 100 | 90 | 0 |
| 52 | 30 | 0 | 30 | 50 | 100 |
| 53 | 97 | 50 | 100 | 90 | 100 |

特許出願人 塩野義製薬株式会社

代理人 弁理士 青山 葆 ほか1名

第 1 頁の続き

| ⑤Int. Cl. ⁵ | | 識別記号 | 庁内整理番号 |
|------------------------|--------|---------|---------|
| A 01 N | 43/40 | 1 0 1 E | 8930-4H |
| | 43/76 | 1 0 1 | 8930-4H |
| | 43/78 | 1 0 1 | 8930-4H |
| | 47/02 | | 8930-4H |
| C 07 C | 255/13 | | 6516-4H |
| | 323/20 | | 8217-4H |
| C 07 D | 213/64 | | 6701-4C |
| | 263/58 | | 7624-4C |
| | 277/68 | | 9164-4C |
| | 311/16 | 1 0 1 | 6701-4C |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.